

jp01006049/pn

L16 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

ACCESSION NUMBER: 1989-050176 [07] WPINDEX

DOC. NO. CPI: C1989-022082

TITLE: Solid particles dispersion - contains modified ethylene
-alpha-olefin random copolymer obtd. by oxidn. or graft
polymerisation with unsatd. carboxylic acid (deriv.).

DERWENT CLASS: A17 A85 A97 H07 L03

PATENT ASSIGNEE(S): (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
JP 01006049	A	19890110	(198907)*		11		<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP 01006049	A	JP 1987-161128	19870630

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1987-161128 19870630

INT. PATENT CLASSIF.: C08K003-00; C08L051-06

TI Solid particle dispersions in modified ethylene-.alpha.-olefin copolymers.

CC Fossil Fuels, Derivatives, and Related Products 151-8 142X.

DE oxidized ethylene propylene copolymer dispersion; molybdenum disulfide oxidized polyolefin dispersion; lubricant molybdenum disulfide dispersion; decene oligomer molybdenum disulfide dispersion; pigment conc modified polyolefin dispersion.

SI 108-31-6 reaction products with ethylene-.alpha.-olefin copolymer (compounds)

dispersion of solid particles in, with good storage stability;

9010-79-1 oxidized or maleated

(polymers)

dispersion of solid particles in, with good storage stability;

Pigments

dispersions of, in modified ethylene-.alpha.-olefin copolymers with good storage stability;

1317-33-5

(properties)

dispersions, in oxidized or maleated ethylene-.alpha.-olefin copolymers, with good storage stability;

Lubricating grease additives

molybdenum disulfide dispersions in modified ethylene-.alpha.-olefin copolymers as;

Lubricants

molybdenum disulfide, dispersions of, in oxidized or maleated ethylene-.alpha.-olefin copolymers, with good storage stability;

37309-58-3

oligomeric, Synfluid 6 cst PAO, molybdenum disulfide dispersions in modified ethylene-.alpha.-olefin copolymers contg., with good storage stability;

Alkenes .alpha.-, polymers

(polymers)

with ethylene, oxidized or maleated, dispersion of solid particles in, with good storage stability.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-6049

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月10日

C 08 L 51/06
C 08 K 3/00
C 08 L 51/061 0 1
C A M
L L H

A-6681-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 固体粒子分散組成物

⑮ 特 願 昭62-161128

⑯ 出 願 昭62(1987)6月30日

⑰ 発 明 者 水 井 公 也 千葉県君津郡袖ヶ浦町久保田2-7-5
 ⑰ 発 明 者 金 重 良 輔 千葉県市原市有秋台東1丁目1番地
 ⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ⑰ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

固体粒子分散組成物

2. 特許請求の範囲

(I) 粒径50 μm 以下の固体粒子が液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に分散されている固体粒子分散組成物であつて、

前記液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、

(i) エチレン含量が20乃至90モル%の範囲にあるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化又は不飽和カルボン酸乃至はその誘導体によるグラフト変性によって得られた液状変性共重合体であること、

及び、

(ii) 数平均分子量(\bar{M}_n)が200乃至10000の範囲にあり、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した分子量分布

(\bar{M}_w/\bar{M}_n)が4以下の範囲にあること、

を特徴とする固体粒子分散組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、固体粒子が安定に分散された固体粒子分散組成物に関する。

(従来技術及びその問題点)

一般に固体潤滑剤や顔料等の固体粒子は、適当な分散剤を用いて所定のベースオイル中に均一分散されることによって使用に供せられる。

この種の分散剤として、ポリエーテルエステル型界面活性剤、酸化ポリエチレン系界面活性剤及びアマイド系界面活性剤等が従来より知られている。

然しながら従来公知の分散剤は沈降防止性能が不十分であるため、固体粒子を均一且つ安定に分散させるためには大量の分散剤が必要であるとともに、分散媒の粘度を高め且つ分散すべき固体粒子の粒径を極めて小さくしなければならないという不都合を有している。またこの様な配慮を行なったとしても、満足し得る様な分散安定性は得られないのが現状である。

従って本発明は、固体潤滑剤、顔料等の固体粒子が安定に分散された固体粒子分散組成物を提供することを技術的課題とする。

(発明の構成)

本発明の固体粒子分散組成物は、粒径50 μ m以下の固体粒子が液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に分散されているものであり、分散媒として使用する液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、

(i) エチレン含量が20乃至90モル%の範囲にあるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化又は不飽和カルボン酸乃至はその誘導体によるグラフト変性によって得られた液状変性共重合体であること、

及び、

(ii) 数平均分子量(\bar{M}_n)が200乃至10000の範囲にあり、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した分子量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)が4以下の範囲にあること、を組成上の特徴とする。

本発明において固体粒子の分散媒として用いる液状変性ランダム共重合体は、液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化又は不飽和カルボン酸乃至はその誘導体によるグラフト変性によって得られる。

変性すべきエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体において、エチレンとランダム共重合すべき α -オレフィンとしては、炭素数が3乃至20の範囲にあるもの、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が使用される。

またこの未変性共重合体のエチレン含量は、20乃至90モル%の範囲にあり、特に酸化変性を行なう場合には30乃至80モル%、特に40乃至80モル%の範囲にあることが望ましく、グラフト変性を行なう場合には、30乃至80モル%、特に40乃至70モル%の範囲にあることが望ま

(作用)

本発明においては、分散媒として上記の液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いることによって、固体潤滑剤、顔料その他の各種固体粒子が極めて安定に均一分散されるものである。

しかも本発明の分散組成物は、これを適当なベースオイル中に分散配合した場合にも、該ベースオイルの粘度等を増大させることなく固体粒子の均一分散性が保持されるという顕著な利点が達成される。

本発明において、この様な優れた固体粒子分散性が達成されることの理由は正確には不明であるが、分散媒として用いる液状変性ランダム共重合体が、親油性を示す炭化水素連鎖と親固体性の極性基とをバランス良く有しているためと推測される。

(発明の好適な形態)

液状未変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

しい。

該液状エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分組成の標準偏差値(σ)は通常3以下、好ましくは2以下、とくに好ましくは1以下の範囲にある。該液状エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分組成の標準偏差値(σ)が3より大きくなると潤滑油や顔料などへの溶解性が低下するようになる。

さらに、該液状エチレン系ランダム共重合体の下記式(1)

$$B \equiv \frac{P_{02}}{2P_0 \cdot P_2} \quad (1)$$

[式中、 P_2 は共重合体のエチレン成分の含有モル分率を示し、 P_0 は α -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 P_{02} は全dyad連鎖の α -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す]で表わされるB値が、一般式(2)

$$1.0 \leq B \leq 1.5 \quad (2)$$

を満足する範囲にある。上記B値は共重合体鎖中

における各モノマー成分の分布状態を異なす指標であり、B値が大きい程ブロック的な連鎖が少なく、エチレン及び α -オレフィンの分布が一様であることを示している。

融液状エチレン系ランダム共重合体は、好ましくは下記の如きB値を示している。

共重合体のエチレン含量が50モル%以下の場合：

$$1.0 + 0.2 \times P_B \leq B \leq 1 / (1 - P_B),$$

より好ましくは一般式

$$1.0 + 0.3 \times P_B \leq B \leq 1 / (1 - P_B),$$

とくに好ましくは一般式

$$1.0 + 0.4 \times P_B \leq B \leq 1 / (1 - P_B),$$

共重合体のエチレン含量が50モル%以上の場合：

$$1.2 - 0.2 \times P_B \leq B \leq 1 / P_B,$$

より好ましくは一般式

$$1.3 - 0.3 \times P_B \leq B \leq 1 / P_B,$$

とくに好ましくは一般式

$$1.4 - 0.4 \times P_B \leq B \leq 1 / P_B,$$

更に、この酸化変性若しくはグラフト変性すべ

至8000、最も好適には500乃至5000

分子重分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) (GPC法により測定)；

4以下、好ましくは3.5以下、最も好ましくは3以下

即ち、数平均分子量 (\bar{M}_n) 及び分子重分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) が上記範囲外にある時は、固体粒子を安定且つ均一に分散させるという本発明の目的を達成することが困難となる。これは、親油性を示す炭化水素鎖と親水性を示す極性基との量的バランスがくずれられるためと思われる。

またこの液状変性共重合体の粘度 (40°C) は、通常10乃至10⁴ cpの範囲にあるのがよい。

本発明において分散媒として使用するこの液状変性共重合体には、既に前述した通り酸化によって得られるものと、不飽和脂肪酸若しくはその誘導体によるグラフト変性によって得られるものと2つのタイプがある。

(1) 酸化変性共重合体

この共重合体は、前述した液状エチレン・ α -

共重合体は、後述する一定の物性を有する変性共重合体を得るためには、次の様な性状を有していることが好適である。

臨界粘度 (η) (135°C、デカリン中で測定)；

$$0.01 \text{ 乃至 } 0.3 \text{ dL/g}$$

数平均分子量 (\bar{M}_n) (ペーパープレッシャーオス

モメーター (VPO) により測定)；

$$200 \text{ 乃至 } 10000$$

分子重分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定)；

$$4 \text{ 以下}$$

液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

本発明において分散媒として使用する液状変性共重合体は、上記の液状未変性共重合体を酸化変性乃至はグラフト変性することによって得られるが、この液状変性共重合体は次の性状を有していることが重要である。

数平均分子量 (\bar{M}_n) (VPOにより測定)；

$$200 \text{ 乃至 } 10000, \text{ 好適には } 300 \text{ 乃至 } 5000$$

オレフィンランダム共重合体を、分子状酸素含有ガス及び/又はオゾン含有ガスを用いて酸化することによって得られる。

本発明においては、下記性状を示す酸化変性共重合体が好適に使用される。

酸素含有率；

$$0.1 \text{ 乃至 } 20 \text{ 重量\%, 好適には } 0.5 \text{ 乃至 } 15 \text{ 重量\%, 最も好適には } 1 \text{ 乃至 } 10 \text{ 重量\%}$$

$$15 \text{ 重量\%, 最も好適には } 1 \text{ 乃至 } 10 \text{ 重量\%}$$

酸価；

$$0.1 \text{ 乃至 } 50 \text{ KOH mg/g, 好適には } 0.2 \text{ 乃至 } 40 \text{ KOH mg/g, 最も好適には } 0.5 \text{ 乃至 } 35 \text{ KOH mg/g}$$

ケン化価；

$$0.1 \text{ 乃至 } 100 \text{ KOH mg/g, 好適には } 5 \text{ 乃至 } 9 \text{ KOH mg/g, 最も好適には } 10 \text{ 乃至 } 80 \text{ KOH mg/g}$$

酸素含有率、酸価及びケン化価が上記範囲よりも小さい場合には、固体粒子を良好に均一分散させることが困難となる傾向にあり、また上記範囲

よりも大となる場合には、極性基の性的割合が大となる結果として、得られる分散組成物の潤滑油や塗料等に対する相溶性が低下する傾向にある。

上述した酸化変性共重合体は、分子末端及び共重合体鎖内部のエチレン成分及びプロピレン等の α -オレフィン成分がランダムに酸化されたものである。

この場合、酸化により形成された含酸素官能基としては、例えばカルボキシル基、オキシカルボニル基（エステル結合）、ホルミル基、カルボニル基、ヒドロキシル基等を挙げることができる。

この酸性変性共重合体1000g当たりに含まれる上記官能基は、例えばカルボキシル基にあっては0.001乃至1モル、特に0.01乃至0.8モル、オキシカルボニル基（エステル結合）にあっては0.001乃至2モル、特に0.01乃至1.5モル、ホルミル基とカルボニル基の総和（全カルボニル基）は0.01乃至1.5モル、特に0.05乃至1.0モル、及びヒドロキシル基にあっては0.01乃至1.5モル、特に0.05乃至1.0モルの範囲に

ある。

また酸化変性共重合体を得るにあたって使用する分子状酸素含有ガスとしては、酸素、空気などのほか、酸素を窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガスで適宜の濃度に希釈した混合ガスなどを例示することができる。またオゾンガスとしては、オゾンおよびオゾンと酸素または空気の混合ガスの他にオゾンおよび／または酸素または空気を窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガスで適宜の濃度に希釈した混合ガスを例示することができる。また、オゾン含有ガスとしては、オゾンおよびオゾンと酸素または空気の混合ガスの他にオゾンおよび／または酸素または空気を窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガスで適宜希釈した混合ガスを例示することができる。

酸化反応において使用されることのある不活性炭化水素媒体として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油、重油、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを例示することができる。

該液状エチレン系ランダム共重合体の酸化は通常酸媒の不存在下に実施されるが、ラジカル開始剤または酸化触媒の存在下に実施してもよい。ラジカル開始剤として具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジターシャリーブチルペルオキシド、ターシャリーブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ペルオキシベンゾエート）ヘキサセン-3などの有機ペルオキシドを例示することができ、酸化触媒として具体的には、酢酸コバルト、塩化マンガン、銅、酸化ニッケル、二酸化マンガ、ナフテン酸コバルトなどの無機化合物を例示することができる。

該液状エチレン系ランダム共重合体の酸化反応の際の温度は100ないし250℃、好ましくは120ないし230℃、とくに好ましくは130ないし200℃であり、酸化反応に要する時間は10分ないし20時間、好ましくは30分ないし10時間である。該酸化反応は、常圧または加圧のいずれの圧力条件下で行ってもよい。酸化反応

終了後の混合物を常法によって処理することにより、分散媒として用いる液状酸化変性共重合体を得られる。

(II) 液状グラフト変性共重合体

本発明において分散媒として用いる第2のタイプの液状グラフト変性共重合体は、前述した液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を不飽和脂肪酸若しくはその誘導体によってグラフト変性することによって得られる。

グラフト変性に用いることのある不飽和脂肪酸若しくはその誘導体としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ〔2,2,1〕ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ〔2,2,1〕ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレ

イン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビスクロ〔2,2,1〕、ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル等の不飽和カルボン酸のエステル等を例示することができる。

この様な不飽和カルボン酸又はその誘導体によるグラフト割合は、未変性液状共重合体100重量部当たり0.2乃至50重量部、好ましくは0.5乃至40重量部の範囲とするのがよい。

グラフト変性はそれ自体公知の方法で行なうことができる、例えば特開昭57-123205号公報に開示された方法に準拠して行なうことができる。

固体粒子

本発明において前述した液状変性エチレン- α -オレフィンランダム共重合体に分散すべき固体粒子としては、無機或いは有機の固体粒子を使用することができる。

無機固体粒子としては、アルミニウム、銅、銅

料として使用可能な有機化合物等を使用することができる。

また本発明において上述した固体粒子は、その粒径が50 μ m以下の範囲にあればよい。従来公知の界面活性剤等を用いて所定のペースオイル等に固体粒子を分散させる場合には通常1 μ m未満の極大な極めて微粒状とすることが必要であったが、本発明においてはこれよりも粒径の大きい範囲での分散が可能となるものであり、これは本発明の顕著な利点である。

分散組成物

本発明の分散組成物は、上記固体粒子が前述した液状変性エチレン- α -オレフィンランダム共重合体中に分散されているものであるが、該液状変性共重合体は固体粒子100重量部当たり、通常少なくとも5重量部以上特に10乃至5000重量部使用されていることが望ましい。即ち、10重量部以上使用されることによって、該固体粒子の表面が全体にわたって液状変性共重合体で覆われ、これを適当な油剤中に配合した場合にも優れた

合金、金、鈔、亜鉛、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、サマリウム等の磁性性流体或いは磁性固体として使用可能な金属粒子；二硫化モリブデン、二硫化タングステン、一硫化鉛、石墨、酸化ホウ素、金属ヨウ化物、フッ化カルシウム等の固体潤滑剤として使用可能な金属化合物；酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化ストロンチウム、タンタム酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化亜鉛、酸化亜鉛-カドミウム、酸化カルシウム等の顔料として使用可能な金属化合物；ジルコニア、チタニア、シリカ、アルミナ、酸化銅、酸化イットリウム、酸化ガリウム等の焼結によりセラミックス化可能な金属化合物；等を使用することができる。

有機固体微粒子としては、グラファイト、弗化グラファイト、ポリテトラフルオロエチレン、メラミンシアヌレート、超高分子性ポリエチレン、有機モリブデン等の固体潤滑剤として使用可能な有機化合物や、フタロシアニンブルー、レーキレッドC、パラレッド、パーマネントエローHR等の顔

料分散性が達成されるのである。また5000重量部以上使用したとしても格別の効果は達成されず、かえって経時的に不利となる場合がある。

固体粒子の液状変性ランダム共重合体中への分散は、例えば3本ローラ、攪拌器及び各種ミキサ等を用いて行なうことができる。特に3本ローラ等のロール分散による方法が、固体粒子を容易に微分散させることができ、好適である。

また本発明の分散組成物を調製するにあたって、分散すべき固体粒子が鉄粉等の酸化を受けやすい活性な金属である場合には、該金属を還元生成した後、直ちに上記調製を行なって本発明の分散組成物とすることが好適である。

また或る種のセラミック製品を製造するに際し、原料の固体粉末を電子ビーム、イオンビーム或いはアーク等の特殊処理によって形成させることが必要な場合には、素材となる酸化物等の固体粒子を液状ランダム共重合体中に分散させた状態で上記の様な特殊処理を行なってもよい。

また本発明の分散組成物は、その用途等に応じて

てこれを適当な油剤中に分散乃至希釈せしめてもよい。

例えば、固体粒子として固体潤滑剤を用い、分散組成物を各種潤滑油、グリース等に使用する場合には、マシン油、スピンドル油、ナフテン油等の鉱油やワセリン類、及び液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体、液状 α -オレフィン重合体油、液状プロピレンオリゴマー、ポリブテン油、各種合成エステル等の合成油を希釈剤として使用することができる。この種の希釈剤は、一般に分散組成物100重量部当たり0乃至80重量部の割合で使用することができる。

更に固体粒子として顔料を使用し、顔料分散組成物とする時には、例えばその用途等に応じて希釈剤としてC.I. ソルベントイエロー2、C.I. ソルベントグリーン3、C.I. ソルベントブラウン3等の各種油溶性染料等やパラフィンワックス等が使用される。この様な油溶性染料は、一般に分散組成物100重量部当たり0.5乃至70重量部の割合で使用される。何れにしろ希釈剤の類

類及び使用法は、分散組成物の用途等に応じて適宜定めればよい。

また上記の様な希釈剤は、本発明の分散組成物を調製するに際し、固体粒子及び液状変性重合体と同時に混合分散させてもよい。

用 途

本発明の分散組成物は、その配合する固体粒子の種類に応じて、磁性流体、導電性流体、ディスプレイ用流体、セラミック中間体として、及び固体潤滑剤配合分散体として潤滑油やグリース等の分野に、更に顔料分散体として塗膜形成樹脂中に再分散させて塗料として有効に使用される。

(発明の効果)

本発明によれば、固体粒子が液状変性共重合体中に均一且つ安定に分散され、該粒子の沈降が極めて有効に抑制されるという顕著な効果が達成される。従って、その使用に際して、固体粒子を再分散する等の労力が不要となる。

また本発明においては、良好な分散安定性を保持するために、固体粒子を極めて微粒状とする必

要もなく、この点も本発明の顕著な利点である。

更に固体粒子の分散安定性を保持するために、分散体の粘度を著しく増大する必要もなく、作業性が損われることもない。

(実施例)

以下本発明において使用する液状変性ランダム共重合体及びその原料の液状ランダム共重合体(未変性共重合体)の、組成及び各種物性の測定乃至評価方法を以下に示す。

(1) エチレン成分及び α -オレフィン成分;

^{13}C -NMRの測定による。

(2) 数平均分子量の測定;

パーパープレッシャーオスモメーター(VPO)を用い、分子重量既知の標準サンプルとしてベンゾルおよびスクアランを使用し、トルエン溶液、80℃の条件にて常法により、数平均分子量(\bar{M}_n)を測定した。

(3) 分子重量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)の測定;

武内啓、丸啓発行の「ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー」に準じて次の如く行う。

① 分子重量既知の標準ポリステレン(東洋ソーダ精製、単分散ポリステレン)を使用して分子重量 M とそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子重量 M と V_0 (Elution Volume)の相関図校正曲線を作製する。この時の濃度は0.02wt%とする。

② GPC測定法により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリステレン換算の数平均分子重量 \bar{M}_n 、重量平均分子重量 \bar{M}_w を算出し、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

(サンプル調製)

(イ) 試料を0.1wt%になるように α -ジクロルベンゼン溶液とともに三角フラスコに採取する。

(ロ) 三角フラスコを140℃において1時間加熱したのちステンレス製フィルター(孔径0.5 μ)で濾過し、その濾液をGPCにかける。

〔GPC 条件〕

次の条件で実施した。

- (1) 装置: Waters 社製 (150C-ALC/GPC)
 (2) カラム: E.I. du Pont de Nemours and Company 製 (Zorbax タイプ)

(3) 温度: 140℃

(4) 流速: 1 ml/min

(4) エチレン成分組成の標準偏差値(σ):

液状低分子はエチレン系共重合体を混合比の異なるアセトン/ヘキサン混合溶媒を用い、下記の条件および方法に従って分液ロートを用いて溶媒抽出し、組成の異なる3フラクションに分割した。

溶媒抽出分別実験法

試料 40 g を精秤してヘキサン 300 ml に溶解し、分液ロートに入れる。それから、25℃の条件において、アセトン 500 ml を加え(ここでヘキサン/アセトン混合溶媒容重比 5/3) 振とうしたのち静置すると、二層分離する。その下層をフラクション溶媒-1とする。次に二

層分離液の上層に更にアセトン 400 ml を追加し、振とうしたのち静置すると、ここでも二層分離が起る。この下層をフラクション溶媒-2とし、上層をフラクション溶媒-3とする。

この各フラクション溶媒中の溶媒を蒸留によって除き、フラクション-1、-2、-3を得る。

この各フラクション中のエチレン組成を ^{13}C -NMR分析によって求め、各フラクションのエチレン組成および重量分率を用いて、次式に従ってエチレン組成の標準偏差値(σ)を計算した。エチレン組成の標準偏差値 σ が大きいほど組成分布が広いことを示している。

$$\bar{E} = \sum_i E_i W_i / \sum_i W_i$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_i (E_i - \bar{E})^2 W_i}$$

上記式中において E_i はiフラクションのエチレン組成を示し、 W_i はiフラクションの重量分率を示し、 \bar{E} は共重合体の平均エチレン組成を

分布が一様であることを示している。

なお、B値は、10mmφの試料管中で約200μの共重合体を1mlのヘキサクロロプロパジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMRのスペクトルを、通常、測定温度120℃、測定周波数25.05 MHz、スペクトル幅1500 Hz、フールター幅1500 Hz、パルス繰り返し時間4.2 sec、パルス幅7 μsec、積算回数2000~5000回の測定条件下で測定し、このスペクトルから P_E 、 P_O 、 P_{OE} を求めることにより算出される。

(6) 酸価;

JIS K 2501-1980に記載の全酸価測定法に従って測定した。

(7) けん化価;

JIS K 0070-1966に記載のけん化価測定法に従って測定した。

(8) 酸素含有量;

有機元素分析によって測定した。

(9) ヒドロキシ基の定量;

示す。

(5) B 値;

該液状低分子はエチレン系共重合体のB値は以下のごとく定義される。

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad (1)$$

〔式中、 P_E は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 P_O は α -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 P_{OE} は全 dyad 連鎖の α -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す〕
 B値は共重合体中における各モノマー成分の分布状態を表す指標であり、G.J.Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977))、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982))、J.Polymer Science, Polymer Physics, Ed., 11, 275 (1973)、K.Kimura (Polymer, 25, 441 (1984))らの報告に基づいて、上記定義の P_E 、 P_O および P_{OE} を求めることによって算出される。上記B値が大きい程、ブロック的な連鎖が少なく、エチレンおよび α -オレフィンの

S. SIGGIA 等、柴田勉訳、"官能基による有機定分布"に記収のアセチル化法に従って定化した。

Ⅳ カルボキシ基含有量、オキシカルボキシ基含有量および全カルボニル基（カルボニル基、ホルミル基）含有量は以下に記収した式によって計算した。

$$(i) \text{ カルボキシ基含有量} = \frac{\text{酸価}}{\text{KOH の分子重}}$$

〔カルボキシ基モル/1000g 酸性共重合体〕

$$(ii) \text{ オキシカルボニル基含有量} =$$

$$\frac{\text{けん化価} - \text{酸価}}{\text{KOH の分子重}}$$

〔オキシカルボニル基モル/1000g 酸性共重合体〕

$$(iii) \text{ 全カルボニル基含有量} =$$

〔全カルボニル基モル/1000g 酸性共重合体〕

次に、乾燥空気を100 L/hr の速度で空気吹込管から10時間吹込んだ。

この後、空気の吹込みを停止し、代わりに空気を窒素吹込口より吹込みつつ、室温迄冷却し、液状酸化変性共重合体を得た。

得られた酸化変性共重合体は、次に示す物性を持った黄色透明液体であった。

数平均分子重 (\bar{M}_n) ; 1130

分子重分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) ; 1.64

酸価 ; 15.3 mg KOH/g

けん化価 ; 25.1 mg KOH/g

酸基含有量 ; 5.97 重量%

粘度 (20°C) ; 12400 cp

カルボキシ基含有量 ; 0.27モル/1000g 重合体

オキシカルボニル基含有量 ; 0.17モル/1000g 重合体

ヒドロキシ基含有量 ; 0.62モル/1000g 重合体

全カルボニル基含有量 ; 2.23モル/1000g 重合体

$$= \frac{\text{酸基含有量} \times 10}{16}$$

$$\left\{ (\text{カルボキシ基含有量} + \text{オキシカルボニル含有量}) \times 2 + \text{ヒドロキシ基含有量} \right\}$$

参考例 1

酸化変性すべき液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体として下記物性の液状エチレン-プロピレンランダム共重合体を使用する。

エチレン組成 ; 49モル%

数平均分子重 (\bar{M}_n) ; 1240

分子重分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) ; 1.74

エチレン成分組成標準偏差 (σ) ; 0.1

B 値 ; 1.2

粘度 (20°C) ; 4670 cp

この液状エチレン-プロピレンランダム共重合体 800g を、空気吹込管、脱気口及び温度計を装着した攪拌機付ガラス製反応容器（運転容量 1.5 L）に仕込み、1000 rpm の回転速度で攪拌しつつ、130°C まで昇温した。

参考例 2

液状エチレン-プロピレンランダム共重合体の酸化変性を行なうに際し、反応温度を170°Cとし且つ空気吹込時間を3時間とした以外は参考例1と同様にして酸化変性共重合体を得た。

この変性共重合体は黄色透明液状体であり、次に示す物性を有している。

数平均分子重 (\bar{M}_n) ; 1220

分子重分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) ; 1.62

酸価 ; 5.2 mg KOH/g

けん化価 ; 7.0 mg KOH/g

酸基含有量 ; 3.2 重量%

粘度 (20°C) ; 5990 cp

カルボキシ基含有量 ; 0.092モル/1000g 重合体

オキシカルボニル基含有量 ; 0.032モル/1000g 重合体

ヒドロキシ基含有量 ; 0.0379モル/1000g 重合体

全カルボニル基含有量 ; 1.398モル/1000g 重合体

参考例 3

グラフト変性すべき液状エチレン- α -オレフィン共重合体として、下記物性を有するエチレン-プロピレンランダム共重合体を使用する。

エチレン組成：50モル%

数平均分子量 (\bar{M}_n)：810

分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)：1.40

エチレン成分組成標準偏差 (σ)：0.1

B値：1.2

動粘度 (100°C)：22.8 cSt

この液状共重合体 800g を、窒素吹込み管、水冷コンデンサー、温度計及び滴下ロート2個を装備した攪拌機付ガラス製2L反応器に仕込み、窒素置換を行なう。

次いでフラスコ内温を160°Cに昇温し、2個の滴下ロートに各々予じめ入れておいた無水マレイン酸80g (60°Cに加熱し、液状にしておく)、及びジ- α -ブチルパーオキサイド16gを8時間かけて滴下する。

滴下終了後、更に4時間反応を行なった後、フ

動粘度 (100°C)：145 cSt

このエチレン-プロピレンランダム共重合体 800g を使用し、且つ無水マレイン酸40g及びジ- α -ブチルパーオキサイド8gを4時間かけて滴下する以外は参考例3と同様にグラフト変性を行なった。

得られた液状グラフト変性エチレン- α -オレフィンランダム共重合体の物性は以下の通りであった。

数平均分子量 (\bar{M}_n)：1510

分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)：1.65

動粘度 (100°C)：160 cSt

グラフト割合：エチレン-プロピレン共重合体 100重量部当たり4.7重量部

実施例 1

市販二硫化モリブデン (平均粒径 2 μ m) 1.6重量部を、参考例1の液状酸化変性エチレン-プロピレンランダム共重合体 33重量部に3本ロール上で混練して分散させて二硫化モリブデン分散体を得た。

フラスコ内温が180°Cになる様に昇温し、0.5 mm Hgの減圧下で未反応無水マレイン酸及びジ- α -ブチルパーオキサイド分解物を除去する。

生成物の液状グラフト変性エチレン-プロピレン共重合体の物性は以下に示す通りである。

数平均分子量 (\bar{M}_n)：820

分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)：1.50

動粘度 (100°C)：170 cSt

グラフト割合：未変性共重合体 100重量部当たり9.6重量部

参考例 4

グラフト変性すべき液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体として、下記物性を有するエチレン-プロピレンランダム共重合体を使用する。

エチレン含有量：50モル%

数平均分子量 (\bar{M}_n)：1500

分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)：1.65

エチレン成分標準偏差 (σ)：0.1

B値：1.2

この分散体について沈降率及び粘度を測定し、その結果を第1表に示す。尚、沈降率 (S) は、分散体を試験管に10cmの深さで入れ、これを25°Cで1ヶ月放置した時の固体粒子の沈降高さ (L) を求め、これから次式により算出した。

$$S = \frac{L(\text{cm})}{10} \times 100 (\%)$$

また粘度は、東京計器製BH型回転粘度を用い、25°Cの温度で測定した。

実施例 2

実施例1のモリブデン分散体に、更に希釈剤としてデセンオリゴマー (CHEVRON社製 Syalfluid 6 cSt PAO) を、67重量部加えて希釈した。この希釈分散体についての沈降率、粘度及び耐荷重性能を第1表に示す。

耐荷重性能は、曾田式四球試験機を用い、防研庁規格に従って測定した。

実施例 3

実施例2において、液状変性共重合体の配合量を67重量部とし、且つ希釈剤の配合量を33重量部とした。

量部とした以外は実施例2と全く同様にして希釈分散体を調製し、各種性状を測定した。結果を第1表に示す。

実施例4

参考例2の液状酸化変性共重合体を用いた以外は実施例3と全く同様にして希釈分散体を調製し、各種性状を測定した。結果を第1表に示す。

実施例5

参考例3の液状グラフト変性共重合体を用いた以外は、実施例1と全く同様にしてモリアテン分散体を得た。

この分散体についての沈降率の測定結果を第1表に示す。

実施例6

実施例5のモリアテン分散体を用いた以外は実施例2と全く同様にして希釈分散体を調製し、各種性状を測定した。結果を第1表に示す。

実施例7

液状変性共重合体及び希釈剤の使用量をそれぞれ47.6重量部とする以外は実施例6と全く同様

にして希釈分散体を調製し、各種性状を測定した。結果を第1表に示す。

実施例8

液状変性共重合体として参考例4のグラフト変性共重合体を使用し、且つ粘度(100°C)が20cstのエチレン-プロピレン共重合体油を希釈剤として用いた以外は実施例2と全く同様にして希釈分散体を調製し、各種性状を測定した。結果を第1表に示す。

比較例1

液状変性共重合体を全く使用せずに、二酸化モリアテン1.6重量部をデセンオリゴマー100重量部に分散させた。この分散体について各種性状を測定し、その結果を第1表に示す。

比較例2

液状変性共重合体の代わりに、植物油系市販分散剤(楠本化成社製、デイスパロン#101)を用いた以外は実施例2と全く同様にして希釈分散体を調製した。この分散体の各種性状を第1表に示す。

比較例3

液状変性共重合体の代わりに酸化ポリエチレン-アミド系市販分散剤(楠本化成社製、デイスパロン4400-25X)を用いた以外は実施例2と全く同様にして希釈分散体を調製した。

この分散体の各種性状を第1表に示す。

表 1

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
分散媒の種類		参考例 1	参考例 1	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 3	参考例 3	参考例 4	—	植物油系分散剤	酸化ポリエチレン-アマイド系分散剤
希釈剤の種類		—	アセトン オリゴマー	アセトン オリゴマー	アセトン オリゴマー	—	アセトン オリゴマー	アセトン オリゴマー	エチレン-プロピレン共重合体油	アセトン オリゴマー	アセトン オリゴマー	アセトン オリゴマー
配合重量部	分散媒	33	33	67	67	33	33	47.6	33	—	33	33
	希釈剤	—	67	33	33	—	67	47.6	67	100	67	67
	二硫化モリブデン	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	4.8	1.6	1.6	1.6	1.6
分散体の性能	沈降率 (%)	0	10	0	0	0	0	0	0	86	53	0
	粘度 $\eta_{sp}/25^{\circ}\text{C}$	4300	300	1500	1650	—	1580	5200	11200	—	—	>100,000
	針筒重量比 kg	—	7	8	8	—	8	8	10	3	4	測定不可

実施例 9

下記配合に従ってこれら成分を 60°C の温度に加熱しながら混合攪拌し、均一分散体を得た。

蓄光顔料 2 重量部

(シンロ化社製 LC-GIA, ZnS-Cu 系)

平均粒径 $1.5\ \mu\text{m}$)

参考例 4 のグラフト実性共重合体 5 重量部

パラフィンワックス 100 重量部

(融点、 140°F)

この分散体を試験管に 10 cm の深さまで加え、 120°C のオーブンで 1 時間放置し沈降率を測定した。この結果を第 2 表に示す。またこの分散体にろうそく芯を設けて固化させ、型より取り出して暗所で使用すると、常に神秘的な光を放っていた。

実施例 10、11 及び比較例 4、5

分散媒及び配合量を種々変更する以外は実施例 9 と同様にして均一分散体を調製した。

この分散体について、実施例 7 と同様にして沈降率を測定し、その結果を第 2 表に示す。

表 2

		実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		9	10	11	4	5
分散媒の種類	分散媒の種類	参考例 2	参考例 2	参考例 4	—	酸化ポリエチレン-アマイド系分散剤
	希釈剤の種類	パラフィンワックス	パラフィンワックス	パラフィンワックス	パラフィンワックス	パラフィンワックス
配合重量部	分散媒	10	20	10	0	10
	希釈剤	87	77	87	97	87
	蓄光顔料	3	3	3	3	3
沈降率 (%)		10	0	0	95	91